= ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ =

УДК 666.233

РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ ИЗ ТРОЙНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ТЕТРИЛА

© А. О. Дорохов¹, В. Ю. Долматов²*, А. А. Малыгин³, А. С. Козлов², В. А. Марчуков²

¹ АО «Завод «Пластмасс»,

456604, г. Копейск, Челябинская обл., пос. Советов ² Специальное конструкторско-технологическое бюро «Технолог», 192076, г. Санкт-Петербург, Советский пр., д. 33-а ³ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26 * E-mail: diamondcentre@mail.ru

> Поступила в Редакцию 12 декабря 2019 г. После доработки 26 января 2020 г. Принята к публикации 3 марта 2020 г,

Разработан процесс детонационного синтеза наноалмазов из тройных систем, причем основным компонентом их является конверсируемый тетрил. Показана зависимость выхода детонационных наноалмазов и их содержания в алмазной шихте от содержания тетрила в тройной композиции, выхода детонационных наноалмазов от кислородного баланса смеси. Определены условия и состав взрывчатого вещества для получения максимального выхода детонационных наноалмазов — 8.2 мас%, на основе которых возможна разработка более экономичной и эффективной промышленной технологии получения детонационных наноалмазов: использование взрывчатых составов, содержащих 50 мас% и более конверсионного тетрила, соответственно уменьшение содержания дорогого и дефицитного гексогена; высокое содержание наноалмаза в алмазной шихте, что уменьшает себестоимость химической очистки; возможность простого подбора нужного кислородного баланса взрывчатого состава.

Ключевые слова: *тройные композиции; тетрил; детонационный наноалмаз; кислородный баланс* DOI: 10.31857/S0044461820070166

На процесс синтеза детонационных наноалмазов влияет значительное число факторов: состав заряда взрывчатых веществ и его удельная мощность, его кислородный баланс, плотность заряда, мощность индуцирующего импульса, место инициирования, форма заряда, состав и теплоемкость газовой среды во взрывной камере, соотношение массы заряда и объема камеры; оболочка заряда взрывчатого вещества и ее состав.

Состав заряда взрывчатого вещества является главным условием для успешного синтеза детонаци-

онных наноалмазов. Эмпирическим путем было установлено, что оптимальным составом заряда является смесь тротила и гексогена в массовом соотношении, близком к 1:1 [1, 2].

Тем не менее из-за постоянного удорожания тротила и особенно гексогена актуальным является расширение сырьевой базы взрывчатых веществ указанного процесса. Исследователи за последние 30 лет опробовали практически все известные промышленные и опытные взрывчатые вещества как в индивидуальном, так и в смесевом состоянии, использовали множество органических добавок к заряду взрывчатого вещества [3, 4]. Однако данных по альтернативе смеси тротила и гексогена в литературе по-прежнему практически не представлено.

Важной задачей также является увеличение выхода детонационных наноалмазов, который повышает экономическую эффективность процесса.

Наличие большого количества конверсионного тетрила (N-метил-2,4,6-тринитрофенилнитрамин) в качестве возможной частичной замены гексогена и тротила в зарядах для получения наноалмазов ставит вопрос о его использовании в виде смесевой композиции, где содержание тетрила предполагается от ~50 мас% и более. Хранение большого количества тетрила представляет собой не только большую опасность с учетом его высокой чувствительности, но и необходимость содержания персонала для обеспечения складского хранения. Поэтому его переработка очень актуальна. Использование более сложных, например, тройных зарядов для получения наноалмазов неизвестно. Между тем в таких многокомпонентных смесях взрывчатых веществ даже частичная замена тротила и особенно гексогена на конверсионный тетрил экономически целесообразна.

Целью работы являлось исследование процесса получения алмазной шихты с высоким содержанием наноалмазов и соответственно наноалмазов с применением в качестве сырья смесей из тетрила, тротила и гексогена.

Экспериментальная часть

Для определения возможности работы с зарядами взрывчатых веществ необходимо было провести исследования по определению их стойкости к различным воздействиям: термическим, химическим, механическим.

Испытания на термическую стабильность (в неизотермических условиях) осуществляли на дериватографе Q-1500 D. Держатель образца — кварцевый тигель с внутренней выемкой под термопару (диаметр 8 мм, высота 12 мм), тип термопары — платино-платинородиевая (содержание родия 10%), среда испытания — воздух. Скорость нагрева 5 град·мин⁻¹, интервал температур 20–500°С.

Химическая стойкость взрывчатых материалов определена по газовыделению, значение которого оценивали по величине повышения давления в реакционном объеме (мм рт. ст.) на измерительно-вычислительном комплексе Вулкан-2000 при температуре 110°C за 14 ч без учета давления за первый час нагрева (среднее значение трех параллельных опытов). Чувствительность к удару определяли по ГОСТ 4545–88 «Вещества взрывчатые бризантные. Методы определения характеристик чувствительности к удару» на копре К-44-II, масса груза 10 кг, роликовый прибор № 1; чувствительность к трению определяли по ГОСТ Р 50835–98 «Вещества взрывчатые бризантные. Методы определения характеристик чувствительности к трению при ударном сдвиге» на копре К-44-II, масса груза 1.5 кг, температура 20°С.

Получение детонационных наноалмазов. Для получения достоверных данных для одних и тех же условий подрыва использовали по 5 зарядов одного и того же состава. Полученную алмазную шихту извлекали из взрывной камеры после 5-го подрыва.

Масса каждого заряда составляла 0.5 кг. Все заряды готовили прессованием при ~1400 кг·см⁻², плотность зарядов составляла от 1.620 до 1.645 г·см⁻³ в зависимости от состава, диаметр зарядов 60 мм, длина заряда ~107–112 мм. В пластиковый мешок заливали ~5–7 л деионизированной воды либо 5–7 л 5%-ного (мас.) раствора уротропина в деионизированной воде. В него погружали собранный заряд. Полную сборку заряда подвешивали на крюк в съемной крышке взрывной камеры, подрывали дистанционно.

Полученную суспензию алмазной шихты дважды фильтровали через сетку из нержавеющей стали с диаметром отверстия 2 и 0.5 мм последовательно, затем пропускали естественным стоком по наклонному электромагнитному фильтру. Полученная суспензия отстаивалась не менее 1 сут с последующей декантацией жидкости или центрифугировалась. Если использовали в качестве оболочки водный раствор уротропина, то алмазную шихту 4 раза промывали деионизированной холодной водой и 2 раза горячей (~ 60°С) водой. Каждый раз после суточного отстоя осветленная вода сверху декантировалась.

После полной отмывки алмазную шихту высушивали в сушильном шкафу при ~110°С до постоянной массы, анализировали на содержание несгораемых примесей и окисленный углерод по методикам ТУ ТУ 3974-456-05121441–2008 «Детонационные наноалмазы».

Химическая очистка детонационных наноалмазов. Сухую алмазную шихту добавляли в 5–10%-ную HNO₃ с NH₄NO₃ (на 1 мас. ч. алмазной шихты используют 5–15 мас. ч. NH₄NO₃) и отправляли на химическую очистку в качающийся 8-литровый титановый автоклав с дистанционным управлением и контролем [5].

Температура окисления ~230°С, давление ~70– 80 атм. Для окисления использовали 80–100 г высушенной алмазной шихты. После окисления суспензию серого порошка выгружали из автоклава, несколько раз промывали деионизированной водой и высушивали. После сушки детонационные наноалмазы размалывали и отправляли на анализ по ТУ 2166-012-07510709–2009 «Шихта алмазосодержащая».

Обсуждение результатов

Как отмечено выше, первоначально были проведены исследования по термостабильности, химической стойкости, чувствительности к удару и трению зарядов взрывчатых веществ. Если эти показатели качества зарядов изменялись незначительно, то можно было использовать как литьевой вариант подготовки заряда, так и вариант получения зарядов прессованием, если наблюдалось ухудшение показателей качества, то использовать можно лишь прессование заряда.

Температуры начала разложения смесей взрывчатых веществ находятся на уровне (в пределах погрешности прибора) начала терморазложения легко разлагающегося компонента смеси, что свидетельствует о высокой вероятности совместимости взрывчатых веществ между собой (табл. 1). Однако более полное заключение о совместимости тетрила с тротилом и гексогеном можно сделать только на измерительно-вычислительном комплексе Вулкан-2000 (химическая стойкость). Давления разложения смесей взрывчатых веществ не превышают аддитивного давления, полученного исходя из процентного соотношения компонентов в смеси.

Согласно полученным результатам (табл. 1 и табл. 2) тройные смеси совместимы. Однако поскольку газовыделение выше (табл. 2) в тройных системах относительно индивидуальных взрывчатых веществ и двойных систем, единственным способом получения зарядов является прессование. При необходимости прессование можно осуществлять с нагреванием до температуры не выше 110°С. С целью определения возможности прессования зарядов также была изучена чувствительность смесей взрывчатых веществ на копрах [6, 7] (табл. 3).

Согласно полученным результатам заряды двойных и тройных композитов можно изготавливать прессованием.

Наиболее эффективным и простым решением в технологической практике является использование в качестве оболочки зарядов воды или водных растворов уротропина [1, 2, 6, 7], что позволяет:

 — увеличивать время синтеза наноалмазов из «лишнего» углерода за счет массы метаемой оболочки и увеличения времени реакции, таким образом, увеличивается выход наноалмазов;

 увеличивать содержание наноалмазов в алмазной шихте за счет большего перехода «лишнего»

Продукт	Масса навески, мг	<i>T</i> , °C	Термостабильность, °С
Промышленная смесь тротил-гексоген-50 (производство	102	T _{пл} = 82	$T_{\rm Hp} = 197,$
детонационных наноалмазов)			$T_{\rm Hup} = 223$
Тетрил/тротил	114 (54/60)	$T_{\Pi\Pi 1} = 78,$	$T_{\rm Hp} = 178,$
		$T_{\pi\pi2} = 119$	T _{нир} = 185
Тетрил/гексоген (70/30)	87	$T_{\Pi\Pi} = 119$	$T_{\rm Hp} = 173,$
			$T_{\rm HMP} = 200$
Гексоген/тротил/тетрил (28/12/60)	96	$T_{\Pi\Pi 1} = 72,$	$T_{\rm Hp} = 177,$
		$T_{\Pi\Pi 2} = 114$	$T_{\rm HMP} = 200$
Тротил	114	$T_{\rm III} = 80$	$T_{\rm Hp} = 262,$
			$T_{\rm Hup} = 304$
Тетрил	105	$T_{\Pi\Pi} = 125$	T = 171,
			$T_{\rm HMP} = 189$
Гексоген	103		$T_{\rm Hp} = 210,$
			$T_{\rm Hup} = 223$

Таблица 1 Результаты испытаний на термостабильность*

* $T_{\rm Hp}$ — температура начала разложения, $T_{\rm Hup}$ — температура начала интенсивного разложения, $T_{\rm пл}$ — температура плавления, $T_{\rm пл1}$ — первая температура плавления легкоплавкой части смесевого заряда, $T_{\rm пл2}$ — вторая температура плавления следующей фракции смесевого взрывчатого вещества.

Продукт	Давление, мм рт. ст., за 14 ч выдержки при <i>T</i> = 101°C
Промышленная смесь тротил-гексоген-50 (производство детонационных наноалмазов)	16
Тетрил/тротил	6
Тетрил/гексоген (70/30)	10
Гексоген/тротил/тетрил (28/12/60)	30
Тротил	8
Тетрил	2
Гексоген	20

Таблица 2 Результаты испытаний на химическую стойкость

углерода в наноалмазах вследствие увеличения зоны химических реакций;

— увеличивать выход детонационных наноалмазов (уменьшаются потери на графитизацию).

Известен вариант получения наноалмазов с максимальным выходом 4.1% [4] в газовой среде. В нашем случае при безоболочном подрыве тетрила выход составил незначительную величину — 0.37 мас% (табл. 4, опыт № 3), что делает полностью нецелесообразным такой метод получения алмазной шихты и наноалмазов.

Использование водной оболочки резко изменяет ситуацию: выход наноалмазов из тетрила возрастает примерно в 20 раз, достигая величины 5.3–6.0 мас% (среднее — 5.7 мас%), выход алмазной шихты — от 10.3 до 11.7 мас% (среднее — 9.2 мас%). Однако существует вероятность за счет оптимального подбора состава увеличить выход наноалмазов и алмазной шихты.

Анализ данных табл. 4 показывает, что в опытах сравнения (наработки в опытно-промышленном мас-

штабе) (опыты № 1, 2, состав тротил–гексоген 50/50 и тротил–гексоген 60/40; водная и водно-уротропиновая оболочки) выход детонационных наноалмазов, составляющий 6.74–7.50 мас%, меньше, чем из сложных трехкомпонентных зарядов — тетрила, тротила и гексогена (опыты № 6–11, выход детонационных наноалмазов ~8.0 мас%).

В работах [6–8] определен оптимальный кислородный баланс для различных смесевых и индивидуальных взрывчатых веществ, лежащий в диапазоне –35÷–55%. В целом указанный на рис. 1 диапазон кислородного баланса попадает в установленный ранее диапазон оптимальных значений кислородного баланса. Однако именно тройные смеси позволяют более тонко и точно отрегулировать кислородный баланс состава взрывчатых веществ, дающих максимальный выход детонационных наноалмазов.

Известно [9], что оболочка с водным раствором уротропина обеспечивает больший выход детонационных наноалмазов по сравнению с чисто водной оболочкой за счет сохранения образовавшихся на-

Продукт	Чувствительность к удару, %, 10 кг	Чувствительность к трению, нижний предел, кг∙см ⁻²			
Промышленная смесь тротил-гексоген-50 (производство детонационных наноалмазов)	32 ± 4	3200 ± 200			
Тетрил/тротил	48 ± 4	3800 ± 200			
Тетрил/гексоген (70/30)	68 ± 4	2900 ± 200			
Гексоген/тротил/тетрил (28/12/60)	48 ± 4	3100 ± 200			
Тротил	8 ± 4	5000 ± 200			
Тетрил	44 ± 4	3150 ± 200			
Гексоген	80 ± 4	1900 ± 200			

Таблица 3 Результаты испытаний на чувствительность к удару и трению

	в, Несгораемые примеси в наноалмазах, мас%	0.74	0.37	54.16	0.94	0.36
	Выход наноалмазо мас%	6.74	7.50	0.37	5.32	6.00
	Содержание наноалмазов в алмазной шихте с несгораемыми примесями, мас%	63.1	62.8	38.0	63.06	50.94
пных зарядов)	Выход алмазной шихты, мас% (без несгораемых примесей)	10.68	11.76	0.97	8.07	10.30
оывов одноти	Содержание несгораемых примесей, мас%	2.23	1.58	51.54	4.4	12.4
иент — по 5 под	Выход алмазной шихты с несгораемых примесей, г	328	460	25	211	294
і эксперим	Масса одного заряда, кг	0.7	0.77	0.25	0.5	0.5
(каждый	Кислородный баланс, %	-47.8	-53.0	-47.4	-47.4	-47.4
	Плотность заряда, г.см ⁻³	1.62	1.66	1.642	1.645	1.645
	Среда подрыва (оболочка)	5%-ный водный раствор уротропина	Чистая вода	Газовая среда (без обо- лочки)	Чистая вода	5%-ный водный раствор уротропина
	M≙ onbita		2	ŝ	4	5

Основные результаты детонационного синтеза алмазосодержащей шихты из зарядов взрывчатых веществ, содержащих тетрил

Таблица 4

родолжение)	Несгораемые примеси в наноалма- зах, мас%	6.0		1.1		1.36		0.51		09.0		09.0		0.82
блица 4 (<i>n</i> _l	Выход нано- алмазов, мас%	7.27		7.85		7.94		8.18		7.4		7.61		6.77
Та	Содержание наноалмазов в алмазной шихте с нестораемыми примесями, мас%	42.5		49.0		48.76		60.14		51.36		49.5		47.70
	Выход алмаз- ной шихты, мас% (без несгораемых примесей)	12.74		14.71		15.38		13.33		13.0		13.71		14.19
	Содержание несгораемых примесей, мас%	30.01		8.28		5.5		1.94		9.7		10.77		12.41
	Выход алмаз- ной шихты с несгораемых примесей, г	455		401		407		340		360		384		405
	Масса одного заряда, кг	0.5		0.5		0.5		0.5		0.5		0.5		0.5
	Кисло- родный баланс, %	-50.8		-50.2		-52.8		-47.6		-49.7		-49.1		-49.1
	Шлотность заряда, г.см ⁻³	1.623		1.626		1.631		1.641		1.631		1.637		1.636
	Среда подрыва (оболочка)	5%-ный водный	раствор уротро- пина	То же		*		*		*		5%-ный водный	раствор уротро- пина тетрил-60	Чистая вода
	Состав заряда, мас%	Тетрил-40	тротил-36 тротил- гексоген-24 60/40	Тетрил-50	тротил-30 Тротил- гексоген-20 60/40	Тетрил-50	тротил-35 Тротил- гексоген-15 70/30	Тетрил-50	тротил-25 Тротил- гексоген-25 50/50	Тетрил-60	тротил-24 Тротил- гексоген-16 60/40	Тетрил-70	тротил-18 гексоген-12 60/40	Тетрил-70
	№ опыта	9		2		8		6		10		11		12



Рис. 1. Зависимость выхода наноалмазов от кислородного баланса взрывчатых веществ.

А — водная оболочка, Б — оболочка — 5%-ный раствор уротропина.

ноалмазов от окислительного воздействия на них агрессивных (в условиях взрыва) газов — CO_2 и H_2O . Использование уротропина подменяет мишень атаки — с трудноокисляемого углерода на легкоокисляемый уротропин. Этот эффект также заметен и на рис. 3 — с оболочкой заряда из чистой воды средний выход детонационных наноалмазов ~6.5 мас%, а при использовании оболочки 5%-ного водного раствора уротропина — ~7.4 мас%, т. е. примерно на 1% выше (на 15% выше по отношению к 6.5%).

Важнейшей характеристикой процесса является содержание детонационных наноалмазов в алмазной шихте. В данных для сравнения (табл. 4, опыты № 1, 2) при использовании сплава тротил–гексоген видно, что содержание детонационных наноалмазов в алмазной шихте составляет величину ~63%, что приводит к выходу наноалмазов 6.7–7.5%.



Рис. 2. Содержание наноалмазов в алмазной шихте в зависимости от содержания тетрила в смеси тротила и гексогена.



Рис. 3. Выход алмазной шихты и наноалмазов в зависимости от содержания тетрила со смесью тротила и гексогена 60/40.

При подрыве зарядов из чистого тетрила (опыты \mathbb{N} 4 и 5) содержание наноалмазов в зависимости от вида оболочки составляет 51–63%, а выход значительно ниже (5.6–6.0 мас%), чем в опытах \mathbb{N} 1, 2 (без тетрила) и 6–11 (тройные заряды с тетрилом).

Максимальный выход алмазной шихты достигается при использовании в зарядах 50 мас% тетрила с тротил-гексогеном 70/30 (50%) и тротил–гексогена 50/50 (50%) (рис. 2, 3). В этих примерах достигается максимальный выход наноалмазов — 7.94 и 8.18% соответственно.

Таким образом, можно рекомендовать для использования прессованные заряды из смеси тетрила и (тротил + гексоген) с содержанием первого от 50 до 75 мас%. Учитывая высокую стоимость и дефицитность гексогена, экономически целесообразно использовать тройную смесь (тетрил, тротил и гексоген) с минимальным количеством последнего.

При реализации продукции в виде алмазной шихты покупатель, как правило, заинтересован в приобретении товара с максимальным количеством наноалмазов в алмазной шихте, для этой цели можно также рекомендовать тройной состав заряда, содержащий от 50 мас% тетрила (рис. 2).

При прочих равных условиях использование оболочки заряда взрывчатого вещества из водно-уротропинового раствора дает, как правило, увеличение выхода алмазной шихты и наноалмазов на 15–30% по сравнению с оболочкой заряда чистой водой.

Полученная алмазная шихта при использовании водно-уротропиновой оболочки требует стадии отмывки полученной алмазной шихты от адсорбированного уротропина холодной и горячей водой и утилизации отмытого уротропина, что удорожает процесс получения алмазной шихты и детонационных наноалмазов. Процесс концентрирования и утилизации уротропина также затратен и экологически не безупречен. Таким образом, выбор водной оболочки является практически безальтернативным вариантом.

Выводы

Разработан новый вариант синтеза наноалмазов из тройной смеси, состоящей из тетрила, тротила и гексогена (выход наноалмазов достигает 8.2 мас%). Полученные экспериментальные результаты могут быть положены в основу разработки промышленного более экономичного и эффективного процесса получения детонационных наноалмазов.

Финансирование работы

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-29-19112.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье. Один из соавторов статьи А. А. Малыгин является заместителем главного редактора Журнала прикладной химии.

Информация об авторах

Дорохов Александр Олегович, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8778-0550 Долматов Валерий Юрьевич, д.т.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8643-0404 Малыгин Анатолий Алексеевич, д.х.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1818-7761 Козлов Анатолий Сергеевич, к.т.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7365-9485 Марчуков Валерий Александрович, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9244-8552

Список литературы

- [1] Даниленко В. В. Взрыв: физика, техника, технология. М.: Энергоатомиздат, 2010. С. 516–518.
- [2] Долматов В. Ю. Детонационные наноалмазы. Получение, свойства, применение / СПб: НПО «Профессионал», 2011. С. 27–31.
- [3] Верещагин А. Л. Детонационные наноалмазы. Бийск: АлГТУ, 2001. С. 19–28.
- [4] Сакович Г. В., Жарков А. С., Петров Е. А. Детонационные наноалмазы. Синтез. Свойства. Применение // Нанотехнологии. 2011. № 4. С. 53–61.
- [5] Пат. РФ 2599665 (опубл. 2016). Способ очистки детонационных нанодисперсных алмазов.
- [6] Долматов В. Ю., Веханен А., Мюллюмаки В., Козлов А. С., Нгуен Т. Т. Б. Влияние состава бронировки заряда на выход наноалмазов и содержание примесей // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 2. С. 211–216 [Dolmatov V. Yu., Vehanen A., Myllymäki V., Kozlov A. S., Nguyen T. T. B. Effect of armoring composition on the yield of nanodiamonds and content of impurities // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 2. P. 225–229.

https://doi.org/10.1134/S107042721802009X].

 [7] Dolmatov V. Yu., Vehanen A., Myllymäki V. The influence of aqueous armor composition for TNT– RDX explosive charge on the yield and quality of detonation nanodiamond and diamond containing soot in detonation synthesis // J. Superhard Mater. 2017. V. 39. N 2. P. 143–146. https://doi.org/10.3103/S1063457617020101

[8] Dolmatov V. Yu. The influence of detonation synthesis conditions on the yield of condensed carbon and detonation nanodiamond through the example of using TNT-RDX explosive mixture // J. Superhard Mater. 2018. V. 40. N 4. P. 290–294. https://doi.org/10.3103/S1063457618040093

[9] Пат. РФ 2348580 (опубл. 2007). Наноалмаз и способ его получения.